

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199758

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 33/00
21/205

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 33/00
21/205

技術表示箇所

C

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-7298

(22) 出願日 平成8年(1996)1月19日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 仁道 正明

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 碓井 彰

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 望月 康則

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

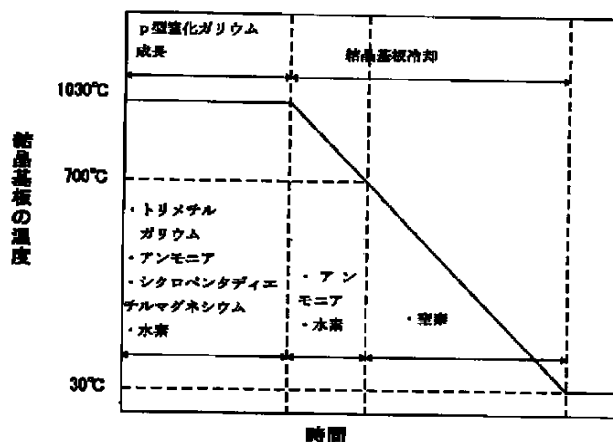
(74) 代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54) 【発明の名称】 低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶成長後の熱処理などの工程を用いずに、
量産性に優れた気相成長方法を得ること。

【解決手段】 結晶成長終了直後の前記基板結晶の温度
が摂氏700度以上であり、かつ結晶成長終了後の前記
基板結晶の摂氏700度以下での冷却を、水素を含まな
いキャリアガスの雰囲気中で行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスと p 型ドーパントガスとを希釈して加熱した基板結晶上に、p 型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長方法において、

結晶成長終了直後の前記基板結晶の温度が摂氏 700 度以上であり、かつ結晶成長終了後の前記基板結晶の摂氏 700 度以下での冷却を、前記水素を除いたキャリアガスの雰囲気中で行うことを特徴とする低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項2】 請求項1記載の低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法において、キャリアガスとして、ヘリウム、窒素、アルゴンのうち少なくとも1つの不活性ガスを用いることを特徴とする低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項3】 請求項1記載の低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法において、結晶成長終了後の前記基板結晶の摂氏 700 度以下での冷却を、水素を除くキャリアガスに窒素と水素の直接結合の個数が3より少ない有機窒素化合物ガスを混合したガスの雰囲気中で行うことを特徴とする低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項4】 請求項3記載の低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法において、前記有機窒素源として、ターシャル・ブチル・アミン、アジ化エチル、ジメチルヒドラジンのうち少なくとも1つの有機窒素を用いることを特徴とする低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項5】 水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスと p 型ドーパントガスとを希釈して、加熱した基板結晶上に p 型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長において、

p 型窒化ガリウム系化合物半導体層を含む必要な多層膜を形成した後に、前記基板結晶の温度が摂氏 700 度以上の状態で、結晶表面層として n 型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成し、この後前記基板結晶の冷却を行うことを特徴とする低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項6】 水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスと p 型ドーパントガスとを希釈して、加熱した基板結晶上に p 型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長において、

p 型窒化ガリウム系化合物半導体層を含む必要な多層膜を形成した後に、前記基板結晶の温度が摂氏 700 度以上の状態で、V 属元素として As のみ又は P のみ又は As と P の双方を含む n 型 III - V 属化合物半導体層を形成し、この後前記基板結晶を冷却することを特徴とする

低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【請求項7】 水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスと p 型ドーパントガスとを希釈して、加熱した基板結晶上に p 型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長において、

p-n 接合を持った窒化ガリウム系化合物半導体ダイオードを形成する際に、p 型窒化ガリウム系化合物半導体の成長後に n 型窒化ガリウム系化合物半導体のみを形成することを特徴とし、かつ成長終了時の前記基板結晶の温度が 700℃以上であることを特徴とする低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の気相成長方法に属し、特に低抵抗 p 型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法に属する。

【0002】

【従来の技術】従来より気相成長により p 型窒化ガリウム系化合物半導体を得る方法としては、p 型ドーパント原料としてマグネシウム有機金属を用いる方法が一般的である。マグネシウムは現在知られている p 型不純物の中で最も浅いアクセプタ準位を作ることが知られている。

【0003】しかしながら、気相成長プロセス中のガスに含まれる水素がマグネシウムと結合してマグネシウムを電気的に不活性化させる水素パシベーションのために、成長直後の結晶は高抵抗になることが知られている。

【0004】図6は、従来の p ドープ窒化ガリウム結晶成長プロセスにおける結晶の温度プロファイルと、結晶成長室中のガスの種類を表す模式図である(例えば、S. Nakamura 他、Japanese Journal of Applied Physics vol. 30, No. 10A, L1708からL1711ページ、1991年)。図6において、結晶成長温度は 1030℃である。基板結晶はサファイア、成長中のキャリアガスは水素、ガリウム原料はトリメチルガリウム(TMG)、窒素原料はアンモニア、p 型ドーパント原料はシクロペンタジエチルマグネシウム(CP2 Mg)である。

【0005】また、結晶成長後の基板冷却は、水素キャリアガスとアンモニアの雰囲気で行われる。図6において、高温での結晶成長中に水素は結晶に取り込まれず、主に成長終了後の基板結晶冷却中に水素が結晶表面から拡散し、マグネシウムと結合して水素パシベーションを引き起こす。基板結晶冷却中の水素源としては、アンモニア中の窒素と直接結合した水素、水素キャリアガスの水素がある。

【0006】図7は、図6の p 型窒化ガリウム気相成長

方法を用いて製作される発光ダイオード結晶の層構造を示している(例えば、S. Nakamura他、Applied Physics Letters 64, No. 13, 1687から1689ページ、1994年)。

【0007】発光ダイオード結晶は、サファイア基板15上のGaNバッファ層16、Siドープn型GaN層17、InGaN活性層18、Mgドープp型AlGaN層19、Mgドープp型GaN層20とから成っている。気相成長の結果水素パシベーションされた高抵抗のp型窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗化する手法としては、低エネルギーの電子線照射を行う方法(特開平3-218625号公報を参照)、水素原子を含まない気相雰囲気中で400℃以上の温度、望ましくは700℃程度の温度で熱アニールを行う方法(特開平5-183189号公報を参照)が提案されている。

【0008】また、気相成長法を用いる場合でも、結晶成長後の処理を必要とせずに低抵抗p型を得る為の方法として、 $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 層の上にマグネシウムドープ窒化ガリウムを成長する方法(特開平6-232451号公報を参照)が提案されている。

【0009】一方、水素を含まない原料のみで成長を行う分子ビームエピタキシー法では、低抵抗のp型窒化ガリウムが得られることが知られている。この場合は、ガリウム原料として金属ガリウム、窒素原料として窒素プラズマを用いる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】気相成長後の処理を行ってp型窒化ガリウムの低抵抗化を行う場合、電子線照射を用いると、電子線の進入深さ程度(0.5μm程度)の厚さの層しか低抵抗化できず生産性が低いという問題がある。

【0011】また、熱アニールを用いる場合は、低抵抗化できる層厚は数μm程度と厚く、生産性に優れるが、熱アニールによって窒化ガリウムの窒素が脱離し、結晶の熱劣化が避けられない。結晶の熱劣化は高温でアニールするほど顕著である。

【0012】特開平6-232451号公報に開示されている方法では、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体が比較的やわらかいことを利用して、この上に成長する窒化ガリウムの欠陥を低減して低抵抗p型層を得るものであるが、結晶の層構造が制限され、この方法による低抵抗化の効果は熱アニール程ではない。

【0013】一方、分子ビームエピタキシー法は、現在得られる結晶が気相成長法によるものに及ばず、また量産性を気相成長法の方が優れる。

【0014】それ故に、本発明は、量産性に優れる気相成長法を用いて、高い結晶品質を持ちかつ低抵抗のp型窒化ガリウム系化合物半導体を、熱アニール、電子線照

射等の余分のプロセスを必要とせずに得ることにあり、結晶成長後の熱処理などの工程を用いずに量産性に優れた気相成長法により低抵抗のp型窒化ガリウム系化合物半導体を得る低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスとp型ドーパントガスとを希釈して加熱した基板結晶上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長方法において、結晶成長終了直後の前記基板結晶の温度が摂氏700度以上であり、かつ結晶成長終了後の前記基板結晶の摂氏700度以下での冷却を、前記水素を除いたキャリアガスの雰囲気中で行うことを特徴とする低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法が得られる。

【0016】また、本発明によれば、結晶成長終了後の前記基板結晶の摂氏700度以下での冷却を、水素を除くキャリアガスに窒素と水素の直接結合の個数が3より少ない有機窒素化合物ガスを混合したガスの雰囲気中で行うことを特徴とする低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法が得られる。

【0017】また、本発明によれば、水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスとp型ドーパントガスとを希釈して、加熱した基板結晶上にp型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長において、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を含む必要な多層膜を形成した後、前記基板結晶の温度が摂氏700度以上の状態で、結晶表面層としてn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成し、この後前記基板結晶の冷却を行うことを特徴とする気相成長方法低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法が得られる。

【0018】また、本発明によれば、水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスとp型ドーパントガスとを希釈して、加熱した基板結晶上にp型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長において、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を含む必要な多層膜を形成した後、前記基板結晶の温度が摂氏700度以上の状態で、V属元素としてAsのみ又はPのみ又はAsとPの双方を含むn型III-V属化合物半導体層を形成し、この後前記基板結晶を冷却することを特徴とする低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法が得られる。

【0019】さらに、本発明によれば、水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスとp型ドーパントガスとを希釈して、加熱した基板結晶上にp型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む気相成長において、p-n接合を持った窒化ガリウム系化合物半導体ダイオードを形成す

10

20

30

40

50

る際に、p型窒化ガリウム系化合物半導体の成長後にn型窒化ガリウム系化合物半導体のみを形成することを特徴とし、かつ成長終了時の前記基板結晶の温度が700℃以上であることを特徴とする低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法が得られる。

【0020】

【作用】気相成長中の水素パシベーションは、結晶温度700度以上では起こりにくい。また、水素パシベーションされたp型窒化ガリウム系化合物半導体は400度から700度以上の温度で水素を放出する。400度から700度での熱アニールによるp型層の低抵抗化が可能ながこれを物語っている。

【0021】したがって、結晶温度700度以上で成長したp型窒化ガリウムは、主に成長終了後の冷却時に水素パシベーションされる。また、この場合の水素パシベーションにおいては、結晶表面から水素が拡散するが、負電荷に帯電したp型ドーパントと結合する水素は正電荷に帯電している。従って、正電荷を持った水素の拡散は、負電荷に帯電したアクセプタがないn型半導体層では遅くなる。

【0022】本発明の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法では、p型窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長後に、結晶温度700度以上で雰囲気ガスを窒素、ヘリウム、アルゴンなどの水素を含まない不活性ガスにのみ切り替え、結晶を冷却するものである。これにより、結晶冷却中に水素が結晶に取り込まれるのを防止して水素パシベーションを防止する。

【0023】また、本発明の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法では、前記記載の方法に加えて、結晶冷却中の雰囲気ガスに窒素と水素の直接結合の個数が3より少ない有機窒素化合物ガスを加える。このような有機窒素化合物ガスは、水素源がアンモニアより少ないために水素パシベーションが少なく、かつ活性窒素を供給することができるため結晶冷却中の結晶の熱劣化を抑制できる。

【0024】また、本発明の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法では、p型層の結晶成長後、結晶温度700度以上でn型窒化ガリウム系化合物半導体層を結晶表面層として形成し、この後結晶を冷却するものである。n型層の水素拡散が遅いことを利用して結晶表面層よりも基板側に水素が拡散することを抑制する。結晶表面層は結晶冷却後エッチング除去する。

【0025】また、本発明の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、前記結晶表面層として、結晶温度700度以上で、ヒ素または燐をV属元素として含むn型層を形成し、この後結晶を冷却するものである。これによって結晶冷却後に結晶表面層を選択的にエッチング除去することが容易になる。

【0026】さらに、本発明の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、p-nダイオード結

晶を形成する際に、p型窒化ガリウム系化合物半導体の成長後、成長温度700度以上でn型窒化ガリウム系化合物半導体のみを形成し、この後結晶を冷却するものである。n型層の水素拡散が遅いことを利用して、p型層に水素が拡散することを抑制する。この場合、結晶冷却後のエッチングは不要でとなる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下に説明する本発明の第1乃至5の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、水素、窒素等のキャリアガス中に、III 属元素化合物の原料ガスと窒素化合物の原料ガスとp型ドーパントガスを希釈して、加熱した基板結晶上にp型窒化ガリウム系化合物半導体を形成する工程を含む。

【0028】本発明の第1の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、結晶成長終了直後の基板結晶の温度が摂氏700度以上であり、かつ結晶成長終了後の基板結晶の摂氏700度以下での冷却を、水素を含まないキャリアガスの雰囲気中で行う。キャリアガスとしては、ヘリウム、窒素、アルゴンなどの水素を含まない不活性ガスを用いる。

【0029】図1は、本発明の第1の実施の形態例として低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法にかかる気相結晶成長プロセスにおける基板結晶の温度プロファイルと、結晶成長室中のガスの種類を表す模式図を示している。図1において、p型窒化ガリウムを含む結晶成長時の結晶基板温度は1030度である。結晶成長終了後の結晶基板冷却時には、700度以上においては水素キャリアガスとアンモニアの気相雰囲気で行い、700度において雰囲気ガスを窒素ガスにのみ切り替える。結晶表面は700度以下の冷却中に熱劣化を受ける。結晶を冷却後、熱劣化した結晶表面層の窒化ガリウム系化合物半導体層をエッチング除去する。

【0030】結晶成長中、及び結晶成長終了後のアンモニア雰囲気中での基板結晶冷却時の温度は、従来例の特開平5-183189号公報におけるアニール温度(400-700℃)以上であるため、この時点では水素パシベーションは起こらない。700度以下での基板結晶冷却時には、雰囲気ガスが窒素のみであるため、結晶表面から水素が拡散することはない。但し、結晶表面層は冷却中に熱劣化を受ける。結晶を冷却後、熱劣化した結晶表面層の窒化ガリウム系化合物半導体層をエッチング除去すれば、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られる。

【0031】本発明の第2の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、第1の実施の形態例の気相成長方法において、結晶成長終了後の基板結晶の摂氏700度以下での冷却を、水素を含まないキャリアガスに、窒素と水素の直接結合の個数が3より少ない有機窒素化合物ガスを混合したガスの

10

20

30

40

50

雰囲気中で行う。有機窒素源としては、例えばターシャル・ブチル・アミン、アジ化エチル、ジメチルヒドラジン等を用いる。

【0032】図2は、本発明の第2の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法にかかる気相結晶成長プロセスにおける基板結晶の温度プロファイルと、結晶成長室中のガスの種類を表す模式図である。図2において、p型窒化ガリウムを含む結晶成長時の結晶基板温度は1030度である。結晶成長終了後の結晶基板冷却時には、700度以上においては水素キャリアガスとアンモニアの気相雰囲気で行い、700度において雰囲気ガスを窒素ガスとジメチルヒドラジンの混合ガスに切り替え、室温まで基板結晶を冷却する。

【0033】第2の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法において、結晶成長中、及び結晶成長終了後のアンモニア雰囲気中での基板結晶冷却時の温度は、従来例の特開平5-183189号公報におけるアニール温度(400-700℃)以上であるため、この時点では水素パシベーションは起こらない。700度以下での基板結晶冷却時には、雰囲気ガスが窒素とジメチルヒドラジンのみであるため、アンモニア雰囲気中での冷却に比べて水素パシベーションは少ない。ジメチルヒドラジンの水素-窒素直接結合の数は2であり、アンモニアの場合の3に比べて少ないためである。

【0034】また、第1の実施の形態例とは異なり、ジメチルヒドラジンの熱分解により得られる活性窒素雰囲気中で結晶を冷却するため、結晶表面の熱劣化は抑制される。この第2の実施の形態例では、所望の結晶の層構造に依存せず、生産性が高い。ちなみに、有機窒素源を用いた窒化ガリウム化合物半導体の気相成長ではアンモニアを用いるものほどよい結晶が得られていないが、表面保護のみに用いる場合は問題ない。

【0035】本発明の第3の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を含む必要な多層膜を形成した後に、基板結晶の温度が摂氏700度以上の状態で、結晶表面層としてn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成し、この後基板結晶の冷却を行うものである。

【0036】図3は、本発明の第3の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体にかかる気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の層構造を示している。図3において、発光ダイオード結晶は、サファイア基板1上のGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層2、Siドープn型Ga_{0.5}N_{0.5}層3、InGa_{0.5}N_{0.5}活性層4、Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6、Siドープn型Ga_{0.5}N_{0.5}結晶表面層7とから成っている。Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6、Siドープn型Ga_{0.5}N_{0.5}結晶表面層7の結晶

成長時の結晶基板温度は1030度である。結晶成長終了後の冷却時には、従来技術の冷却プロセスを用いる。この気相成長方法においては、第1及び第2の実施形態例で説明した冷却プロセスを用いてもよい。結晶を室温に冷却後、結晶表面層7はエッチング除去される。

【0037】図3に示したSiドープn型Ga_{0.5}N_{0.5}結晶表面層7の結晶成長終了時の温度は、従来例の特開平5-183189号公報におけるアニール温度(400-700℃)以上であるため、この時点までには水素パシベーションは起こらない。結晶成長終了後の冷却時には結晶表面から水素が拡散するが、負電荷に帯電したアクセプタ(Mg)と結合する水素は正電荷に帯電している。正電荷を持った水素の拡散は、負電荷に帯電したアクセプタがないSiドープn型半導体層7では遅くなるため、正電荷を持った水素は結晶最表面のSiドープn型Ga_{0.5}N_{0.5}層7に蓄積され、Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6が水素パシベーションされることはない。結晶を室温に冷却後、結晶表面層をエッチング除去すれば、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られる。

【0038】本発明の第4の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を含む必要な多層膜を形成した後に、基板結晶の温度が摂氏700度以上の状態で、V属元素としてAsのみ又はPのみ又はAsとPの双方を含むn型III-V属化合物半導体層を形成し、この後前記基板結晶を冷却するものである。

【0039】図4は、第4の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体にかかる気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の層構造を示している。図4において、発光ダイオード結晶は、サファイア基板1上のGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層2、Siドープn型Ga_{0.5}N_{0.5}層3、InGa_{0.5}N_{0.5}活性層4、Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6、Siドープn型Ga_{0.5}As結晶表面層8とから成っている。Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6の結晶成長時の結晶基板温度は1030度である。Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6の結晶成長後、結晶基板温度を800度に下げ、Siドープn型Ga_{0.5}As結晶表面層8を形成する。結晶成長終了後の冷却時には、従来技術の冷却プロセスを用いる。また、本発明の第1及び第2の実施の形態例に用いた冷却プロセスを用いてもよい。結晶を室温に冷却後、Mgドープp型AlGa_{0.5}N_{0.5}層5、Mgドープp型Ga_{0.5}N_{0.5}層6の結晶表面層はエッチング除去される。

【0040】第4の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法においては、第3の実施の形態例における結晶表面層がSiドープn型Ga_{0.5}As層8に置き代わっている。Ga_{0.5}Asは格子定数が窒化ガリウム系化合物半導体よりも15%程度大きい

め、Siドープn型GaAs層8の結晶表面層は多結晶またはアモルファス状になる。本発明では、結晶表面層を含む結晶成長が終了した時の温度は、従来例の特開平5-183189号公報におけるアニール温度(400-700℃)以上であるため、結晶表面層形成までの時点で水素パシベーションは起こらない。結晶成長終了後の結晶冷却時には、第3の実施の形態例と同じ原理でMgドープp型AlGaIn層5、Mgドープp型GaIn層6の水素パシベーションが防止できる。結晶を室温まで冷却後、結晶表面層のSiドープn型GaAs層8をエッチング除去すれば、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られる。この方法は、所望の結晶の層構造に依存しない。また、窒化ガリウム系化合物半導体は容易にウェットエッチングできないが、GaAsは硫酸-過酸化水素水溶液により容易にエッチングできるため、結晶表面層のSiドープn型GaAs層8を容易に選択的に除去できる。なお、第4の実施の形態例では結晶表面層がGaAsであるが、結晶表面層はInP、GaP、InGaAs、InGaAsP等のV属元素としてAsまたはPを含む化合物半導体のいずれでもよい。

【0041】本発明の第5の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法は、p-n接合を持った窒化ガリウム系化合物半導体ダイオードを形成する際に、p型窒化ガリウム系化合物半導体の成長後にn型窒化ガリウム系化合物半導体のみを形成し、かつ成長終了時の基板結晶温度が700℃以上としている。

【0042】図5は、本発明の第5の実施の形態例における低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体にかかる気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の層構造を示す。図5において、発光ダイオード結晶は、サファイア基板9上のGaInバッファ層10、Mgドープp型GaIn層11、Mgドープp型AlGaIn層12、InGaIn活性層13、Siドープn型GaIn層14とから成っている。Mgドープp型GaIn層11、Mgドープp型AlGaIn層12及びSiドープn型GaIn層14の結晶成長時の結晶基板温度は1030度である。初めにp型窒化ガリウム系半導体層であるMgドープp型GaIn層11、Mgドープp型AlGaIn層12が、最後にSiドープn型GaIn層(n型窒化ガリウム層)14が形成され、Siドープn型GaIn層14が結晶最表面層になる。結晶成長終了後の冷却時には、従来技術の冷却プロセスを用いる。本発明の第1及び第2の実施の形態例に示した冷却プロセスを用いてもよい。

【0043】この低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法において、結晶成長終了時の温度は、従来例の特開平5-183189号公報におけるアニール温度(400-700℃)以上であるため、この時点

までには水素パシベーションは起こらない。この場合、結晶表面はSiドープn型GaIn層14になっている。結晶成長終了後の冷却時には結晶表面から水素が拡散するが、負電荷に帯電したアクセプタ(Mg)と結合する水素は正電荷に帯電している。正電荷を持った水素の拡散は、負電荷に帯電したアクセプタがないn型半導体層では遅くなるため、正電荷を持った水素は結晶最表面のSiドープn型GaIn層14に蓄積され、Mgドープp型GaIn層11、Mgドープp型AlGaIn層12が水素パシベーションされることはない。この場合は結晶を室温に冷却後の結晶表面層エッチング除去が不要である。この方法により、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られる。この低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法では、所望の結晶の層構造に依存しない。

【0044】

【発明の効果】第1の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法によれば、冷却後、熱劣化した結晶表面層の窒化ガリウム系化合物半導体層をエッチング除去すれば、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られ、所望の結晶の層構造に依存せず、生産性が高くなる。

【0045】第2の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法によれば、ジメチルヒドラジン等の熱分解により得られる活性素雰囲気中で結晶を冷却するため、結晶表面の熱劣化は抑制され、所望の結晶の層構造に依存せず、生産性が高くなる。

【0046】第3の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法によれば、正電荷を持った水素の拡散が負電荷に帯電したアクセプタがないn型半導体層7では遅くなるため、正電荷を持った水素は結晶最表面のn型GaIn層に蓄積され、p型層が水素パシベーションされることがなく、結晶を室温に冷却後、結晶表面層をエッチング除去すれば、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られるとともに、所望の結晶の層構造に依存せず、生産性が高くなる。

【0047】第4の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法によれば、結晶成長終了後の結晶冷却時には、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の水素パシベーションが防止でき、結晶を室温まで冷却後、結晶表面層のGaAs層をエッチング除去すれば、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られるとともに所望の結晶の層構造に依存しない。また、GaAsは硫酸-過酸化水素水溶液により容易にエッチングできるため、結晶表面層のGaAs層を容易に選択的に除去できる。

【0048】第5の実施の形態例の低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法によれば、正電荷を持った水素の拡散は、負電荷に帯電したアクセプタがな

いn型半導体層では遅くなるため正電荷を持った水素は結晶最表面のn型Ga_{0.99}N層に蓄積され、p型層が水素パシベーションされることはなく、結晶を室温に冷却後の結晶表面層エッチング除去が不要であり、所望の層構造を持ち、かつ低抵抗p型層を持った結晶が得られる。

【0049】したがって、所望の結晶の層構造に依存せず、表面層のエッチングも不要であり、生産性が高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態例にかかる気相結晶成長プロセスにおける基板結晶の温度プロファイルと、結晶成長室中のガスの種類を表す模式図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態例にかかる気相結晶成長プロセスにおける基板結晶の温度プロファイルと、結晶成長室中のガスの種類を表す模式図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態例にかかる気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の層構造を示す構成図である。

【図4】本発明の第4の実施の形態例にかかる気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の*20

*層構造を示す構成図である。

【図5】本発明の第5の実施の形態例にかかる気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の層構造を示す構成図である。

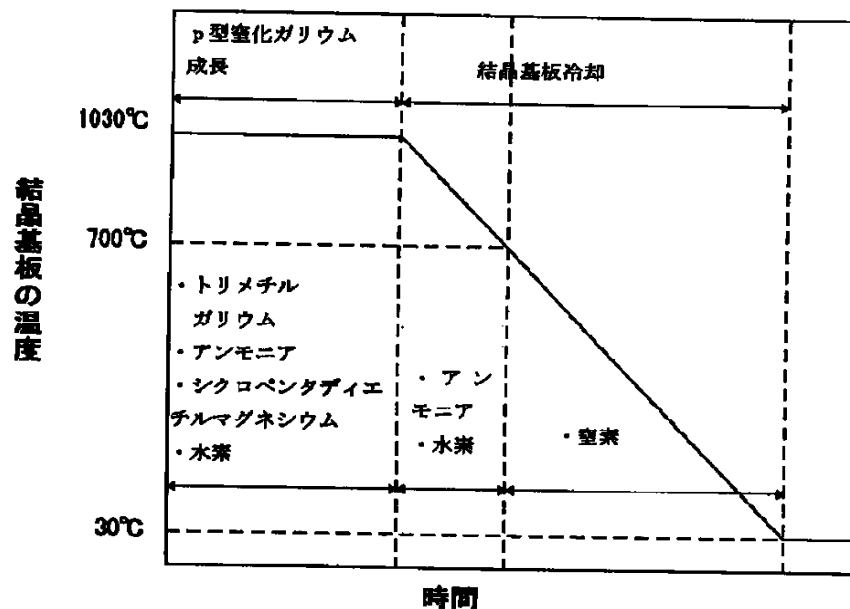
【図6】従来技術のpドープ窒化ガリウム気相結晶成長プロセスにおける結晶の温度プロファイルと、結晶成長室中のガスの種類を表す模式図である。

【図7】従来技術の気相結晶成長プロセスを用いて作成される発光ダイオード結晶の層構造を示す構成図である。

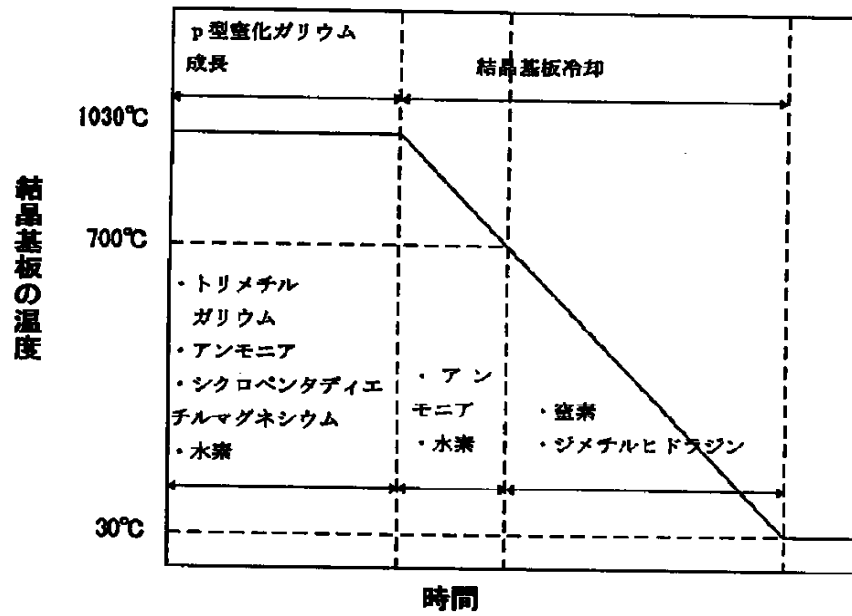
【符号の説明】

- | | |
|-----------|---------------|
| 1, 9, 15 | サファイア基板 |
| 2, 10, 16 | GaNバッファ層 |
| 3, 14, 17 | Siドープn型GaN層 |
| 4, 13, 18 | InGaN活性層 |
| 5, 12, 19 | Mgドープp型AlGaN層 |
| 6, 11, 20 | Mgドープp型GaN層 |
| 7 | Siドープn型GaN層 |
| 8 | Siドープn型GaAs層 |

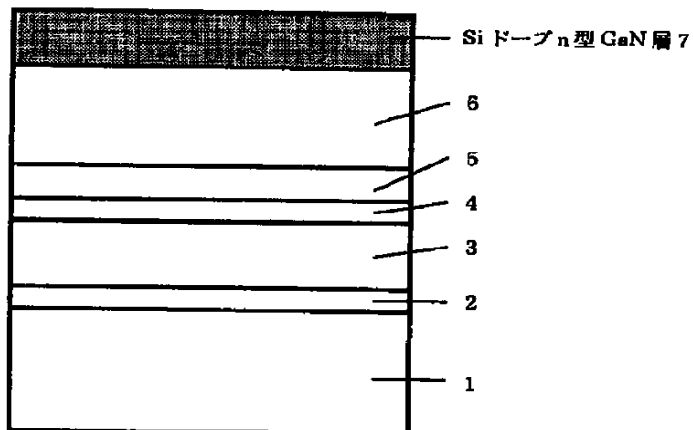
【図1】



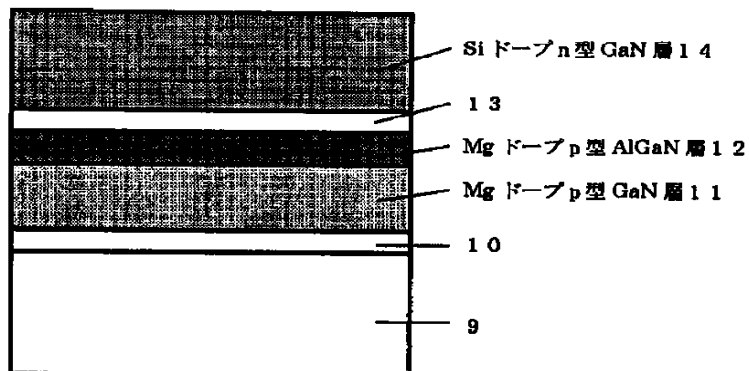
【図2】



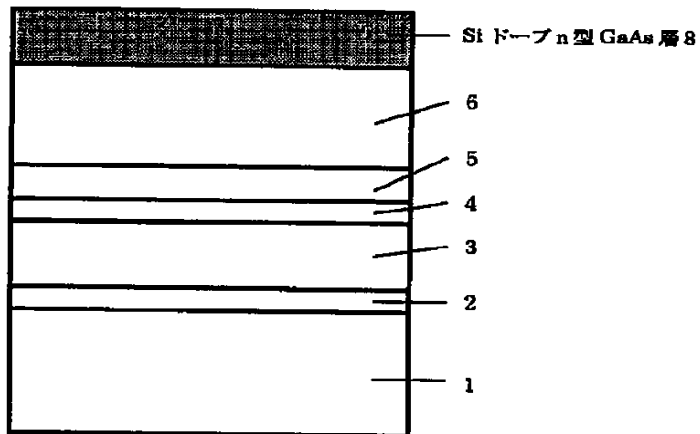
【図3】



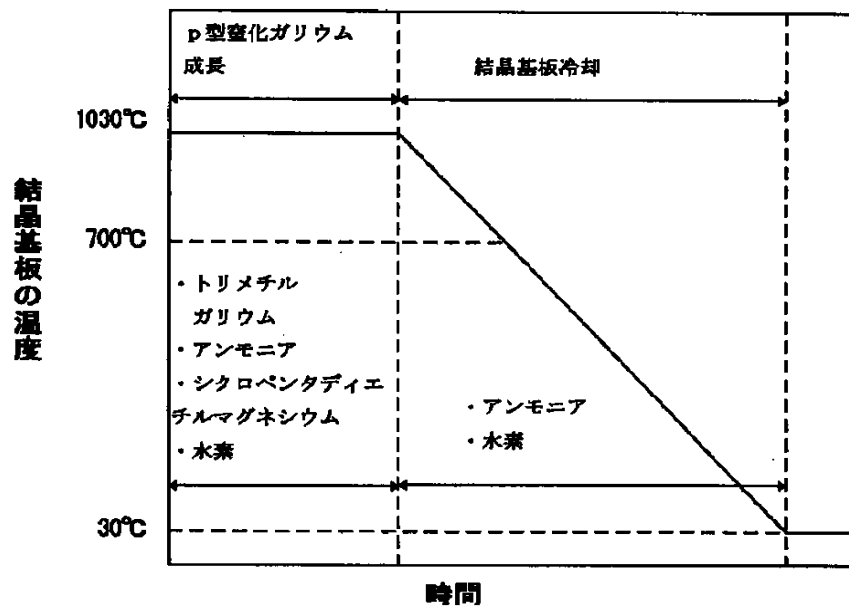
【図5】



【図4】



【図6】



【図7】

